Ueber die

DIFFUSION der GASE

durch

absorbirende Substanzen.

Habilitationsschrift

an der mathematischen und naturwissenschaftlichen Facultät der Universität Strassburg

von

Dr. SIGMUND v. WROBLEWSKI

erstem Assistenten am physikalischen Institute.

STRASSBURG

Druck von G. Fischbach

1876

Ueber die
DIFFUSION der GASE
durch
absorbirende Substanzen.

Habilitationsschrift

an der mathematischen und naturwissenschaftlichen Facultät der Universität Strassburg

von

Dr. SIGMUND v. WROBLEWSKI

erstem Assistenten am physikalischen Institute.





STRASSBURG
Druck von G. Fischbach.
1876

Ueber

die DIFFUSION der GASE

durch

absorbirende Substanzen.

---

§ 1.

Von allen Diffusionserscheinungen, welche bei den Gasen beobachtet werden, sind die Erscheinungen der Diffusion durch absorbirende Substanzen bis jetzt am wenigsten und am oberflächlichsten untersucht worden. Was zuerst die Diffusion der Gase durch feste poröse absorbirende Substanzen anbelangt, so weiss man nur, dass, wenn irgend eine solche Substanz eine Scheidewand zwischen zwei begrenzten Räumen bildet, von denen einer mit einem Gase gefüllt, der andere leer ist, der Prozess der Absorption auf der einen und der Gasabgabe auf der anderen Seite so lange vor sich geht, bis das Gas in beiden Räumen gleiche Spannung angenommen hat. Enthalten beide Räume anfangs zwei verschiedene Gase, so wird nach geschehener Diffusion auch in diesem Falle schliesslich die Spannung jedes einzelnen Gases zu beiden Seiten der Scheidewand gleich sein, wenn auch die Zeit, in welcher verschiedene Gase zu diesem Gleichgewichtszustande gelangen, für jedes Gas anders ist[1]. Vielmehr weiss man von der Diffusion der Gase durch solche absorbirende Substanzen, die nach Graham's Ansicht — wie davon weiter die Rede sein wird — eine nirgends durchbrochene Structur haben. Diese Erscheinungen sind zum ersten Male vor etwa vierzig Jahren durch

[1] Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie, 1863, Bd. 1, Abtheilung I, S. 188.

Mitchell[1] am Kautschuck beobachtet worden. Er verfertigte aus den gewöhnlichen Kautschuckflaschen (durch das Erweichen im kalten Schwefeläther und Aufblasen) grosse ganz durchscheinende Ballons, füllte sie mit Wasserstoff und liess sie im Hörsaal aufsteigen. Die Wahrnehmung, dass diese Ballons, nachdem sie mehrere Tage lang unter der Decke des Zimmers geschwebt hatten, sich wieder herabliessen, veranlasste ihn die Sache näher zu untersuchen. Er fand, dass verschiedene Gase mit ungleicher Geschwindigkeit durch die Kautschuckmembran gehen, wenn auf der einen Seite der Membran atmosphärische Luft ist. Von Kohlensäure tritt in der Zeiteinheit eben soviel durch wie von Ammoniak in 0,18, von Schwefelwasserstoff in 0,45, von Cyan in 0,59, von Stickstoffoxydul in 1,18, von Arsenwasserstoff in 5, von ölbildendem Gas in 5,09, von Wasserstoff in 6,81, von Sauerstoff in 20,54 und von Kohlenoxyd in 29,1 Zeiteinheiten. Für Stickstoff fand er die betreffende Membran fast undurchdringlich[2]. Er zeigte auch, dass diese Art der Diffusion der Gase in Verbindung mit deren Absorption durch Kautschuck steht. Es ist auch, wie es scheint, von ihm zuerst bemerkt worden, dass diejenigen Gase, welche durch Druck leicht flüssig werden und im Allgemeinen auch im Wasser oder anderen Flüssigkeiten sehr löslich sind, am schnellsten diffundiren.

Versuche ganz ähnlicher Art sind später von Graham[3] ausgeführt worden. Das Diffusiometer, mit welchem er experimentirte, bestand aus einer 1 Meter langen und 22 Mm. breiten Glasröhre, welche an einem Ende offen, am andern durch eine dünne Gypsplatte verschlossen war. Eine Kautschuckmembran war über das mit Gyps verschlossene Ende gespannt, mit Draht festgebunden und mit flüssiger Guttapercha an das Glas festgekittet. Kehrte er diese mit Quecksilber gefüllte Röhre um und stellte das offene Ende in Quecksilber, so enstand im oberen Theil derselben ein Vacuum, in welches allmählig die atmosphärische Luft oder ein anderes zu untersuchendes

[1] Zu meinem Bedauern stand mir die Abhandlung von Mitchell nicht zur Verfügung. Das, was hier angegeben, ist aus einem kurzen Referate von Herrn Poggendorff (seine Annalen, Bd. 28, S. 334 und 352) und aus der Abhandlung von Graham (Pogg. Ann., Bd. 129) entnommen worden.

[2] Pogg. Ann., Bd. 129, S. 550. Ich habe die von Mitchell angegebenen Zahlen hier so umgerechnet, dass die Zeit, während der ein gegebenes Volumen der Kohlensäure durch die Membran diffundirt, gleich eins gesetzt ist.

[3] Pogg. Ann., Bd. 129.

Gas durch die Kautschuckmembran diffundirte und das Quecksilber zum Sinken brachte. Folgende Zeiten ergaben sich für das Einströmen eines gleichen Volumens verschiedener Gase:

Kohlensäure	1
Wasserstoff	2,470
Sauerstoff	5,316
Sumpfgas (CH_4)	6,326
Atm. Luft	11,850
Kohlenoxydgas	12,203
Stickstoff	13,585

Die Bestandtheile der atmosphärischen Luft scheinen durch eine Kautschuckmembran nahe in demselben Verhältniss in ein Vacuum getrieben zu werden, als die nämlichen Gase einzeln sie durchdringen[1]. Die sogenannte dialytische Trennung des Sauerstoffes von der atmosphärischen Luft ist eine Consequenz dieser Thatsache. Graham bemerkte ferner, dass die Durchdringlichkeit des Kautschucks mit der Temperatur zunimmt, dagegen mit der Dicke der Kautschuckmembran abnimmt[2].

Die Anschauung, die sich Graham von diesen Erscheinungen gebildet hat, ist folgende: Die Absorption des Gases durch Kautschuck müsse zunächst von einer Art chemischer Verwandtschaft abhängen, welche zwischen dem Gase und der Kautschucksubstanz bestehe, ähnlich der Anziehung, die zwischen einem löslichen Körper und seinem Lösungsmittel angenommen wird, und die Auflösung bedingt. Da die Kohlensäure im Aether und flüchtigen Oelen löslich ist, so werde sie von den Kohlenwasserstoffen des Kautschucks gelöst. Indem nun der Kautschuck von dem flüssig gewordenen Gase durchtränkt werde, gelange das letztere auf die andere Seite der Membran zur Verdampfung und erscheine dort wiederum in Gasform. Die oben angeführten relativen Zahlen für die Zeit des Durchganges lassen sich demnach auch so ansehen, als stellten sie annähernd die relative Absorption und das Flüssigmachen der Gase durch die Kautschucksubstanz dar. Flüssigkeiten und Körper wie Kautschuck, die eine nirgends durchbrochene Structur haben sollen, bilden nach Graham's Anschauung, selbst wenn sie noch so dünn sind, für Gase, so lange

[1] Pogg. Ann., Bd. 129, S. 562.
[2] Ibid., S. 568 und 569.

letztere zu einer Flüssigkeit nicht geworden sind, eine undurchdringliche Scheidewand. Nur im flüssigen Zustande können Gase durch Flüssigkeiten und oben erwähnte Körper (denen Graham den Namen „Colloide“ gibt) diffundiren[1]. Graham war geneigt eine ähnliche Anschauungsweise auch auf die von St. Claire Deville und Troost[2] entdeckte und von ihm näher untersuchte Diffusion des Wasserstoffes durch metallische Scheidewände im Zustande der Rothgluth anzuwenden. Es schien ihm, dass die Flüssigkeiten durch die Poren einer festen Masse leichter dringen können als Gase, denn Flüssigkeiten — wie er sich ausdrückt — „adhäriren oft an festen Körpern, wo die Gase sich durchaus abstossend verhalten“[3]. Die verarbeiteten Metalle haben nach ihm Poren, durch welche Gase weder mit Hülfe von Druck, noch durch eigene Molekularbewegung gelangen können, wenn sie nicht zuerst flüssig geworden sind[4].

Was die Diffusion der Gase durch Flüssigkeiten betrifft, so ist die zuerst von Draper[5] und später von Marianini[6] beobachtete Diffusion der Gase durch Seifenlamellen neulich von Franz Exner[7] näher untersucht worden. Diese Diffusionserscheinung stellt den Fall der gleichzeitigen Bewegung zweier Gase in entgegengesetzten Richtungen durch ein absorbirendes Diaphragma dar, wobei der Gesammtdruck beider Gase auf beiden Seiten des Diaphragmas während des ganzen Versuches constant (dem Drucke der Atmosphäre gleich) bleibt. Er kommt zum Resultate, dass die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase dem Absorptionscoefficienten der Flüssigkeit für das betreffende Gas direct und der Quadratwurzel aus dem specifischen Gewichte dieses Gases verkehrt proportional ist. Er zieht daraus den Schluss, dass eine Seifenlamelle zu betrachten sei als eine poröse Wand von so geringer Dicke, dass ihre Poren als Löcher in unendlich dünner Wand wirken.

Das Problem der Bewegung der Gase in absorbirenden Substanzen ist bis jetzt mathematisch nicht behandelt worden. Es ist nur vor einigen Jahren von Stefan im Anschluss an seine Theorie der Diffu-

[1] Pogg Ann., Bd. 129, S. 555 und 557.
[2] Comptes rendus, Bd. 57, S. 965.
[3] Pogg. Ann., Bd. 129, S. 557.
[4] Ibid., S. 604.
[5] Pogg. Ann., Bd. 43, S. 88.
[6] Pogg. Ann., Bd. 65.
[7] Pogg. Ann., Bd. 155.

sion der Gase durch nicht absorbirende Scheidewände bemerkt worden, dass der Diffusionscoefficient für absorbirende Substanzen mit dem Absorptionscoefficienten steigen müsse, er werde jedoch nicht proportional mit diesem gehen, weil er andrerseits in Folge des Bewegungswiderstandes auch nahe der Quadratwurzel aus dem specifischen Gewichte des Gases verkehrt proportional sein werde[1].

Aus dieser Uebersicht geht klar hervor, dass so werthvoll diese sämmtlichen Untersuchungen sind, sie doch zur Entdeckung eines allgemeinen Gesetzes in Bezug auf die Diffusion der Gase durch absorbirende Substanzen nicht geführt haben. Man begegnet hier keinem Gesetz, welches diese sämmtlichen Erscheinungen beherrschen würde. Diese Lücke auszufüllen, ist der Zweck dieser Untersuchung.

§ 2.

Da die Diffusion der Gase durch absorbirende Substanzen im hohen Grade von der Absorption der ersten durch letztere abhängig ist, so war von vornherein nicht unwahrscheinlich, dass bei dieser Art der Diffusion ähnliche Gesetze gelten werden wie bei der Absorption. Für die Absorption gilt aber das Henry'sche Gesetz, dem zu Folge die von einer Flüssigkeit absorbirte Gasmenge — wenn man sie dem Gewichte nach oder als Volumen im Normalzustande (0° und 760 Mm.) misst — dem Drucke des Gases auf die Flüssigkeit proportional ist. Es muss also ein ähnliches Gesetz auch für die Diffusion giltig sein. Und in der That ergaben die Versuche, die ich mit Kautschuck, Kohlensäure und Wasserstoff angestellt habe und von denen unten die Rede sein wird, dass die Geschwindigkeit mit welcher eine gegebene Gasmenge durch eine Kautschuckmembran diffundirt dem Drucke des diffundirenden Gases auf die Membran proportional ist. Nimmt man aber als Maass für die Diffusionsgeschwindigkeit die in der Zeiteinheit durch eine Kautschuckmembran diffundirende Gasmenge, so ist dieselbe dem Drucke des diffundirenden Gases auf die Membran proportional. Dieses Gesetz ist zwischen den Grenzen von 740 bis 20 Mm. des wirksamen Druckes geprüft und als giltig gefunden worden.

Das Diffusiometer, welches ich mir construirte und zu diesen Ver-

[1] Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften, Bd. 63 (1871).

suchen benutzte, bestand aus einer 15 Cm. langen Glasröhre *a* (Fig. 1) von 7,5 Mm. Durchmesser im Lichten. An diese Röhre wurde eine zweite *b* von 4,17 Mm. Durchmesser angeschmolzen. Die letztere — die eigentliche Diffusionsröhre — war mit einer Millimeterscala versehen. Die breitere Röhre *a* diente nur zur Aufnahme eines sehr empfindlichen auf einem Drähtchen befestigten Quecksilberthermometers *c*, an dem noch mit Sicherheit 1/20 eines Grades abgelesen werden konnte. (Das Thermometer zeigte nur die Temperaturen zwischen 0° und 30° C.) Die breitere Röhre *a* wurde luftdicht in eine Messingfassung *d* mit Siegellack eingekittet. Die Form dieser Fassung ist am besten aus der Figur zu ersehen. Sie ist kreisförmig und hat einen glatt polirten Rand. Der äussere Durchmesser dieses Randes *cf* beträgt 60 Mm., der innere *gh* 50 Mm. Die Höhe des Randes von der oberen Fläche der Fassung an gemessen *ik* beträgt 1 Mm. Die Fassung ist an einer Stelle *l* durchbohrt, hat ein dünnes Ansatzrohr vom Messing *m*, welches am Ende *n* sich erweitert und mit einem mit Siegellack luftdicht eingekitteten Glashahne *o* schliesst. Die Fassung ist mittelst eines am Stative auf und nieder beweglichen Schraubenarmes *p* in verticaler Stellung befestigt. Damit der Schraubenarm sich möglichst leicht und sicher auf und nieder bewege, ist er mit einem Triebrade versehen, welches in eine an dem Stative angebrachte Zahnstange eingreift. Unten steht ein mit Quecksilber gefülltes Glasgefäss *q*. Im Quecksilber steckt ein Thermometer *r*, um dessen Temperatur anzugeben.

Oben auf die Fassung wird ein Diaphragma *s* gelegt (in der Figur ist es nur punktirt angegeben). Dieses Diaphragma ist nichts anderes als ein rundes ebenes Stück Messingblech von 53 Mm. im Durchmesser, welches mehrere Hundert Löcher enthält. Der Durchmesser eines jeden Loches beträgt im Durchschnitt 1,25 bis 1,5 Mm. Die Dicke des Bleches, von welchem ein solches Diaphragma gemacht wird, beträgt etwa 0,4 Mm. In manchen Diaphragmen, die ich benutzte, waren diese Löcher herausgeschlagen. Wollte ich aber ein Diaphragma mit sehr viel Löchern dicht neben einander haben, so wurden sie mit dem Bohrer ausgebohrt. (Ein Diaphragma solcher Art hatte 788 Löcher.) Die etwaigen scharfen Kanten an den Rändern der Löcher wurden sorgfältig abgefeilt oder durch das Klopfen mit dem Holzhammer beseitigt.

Da die Art der Befestigung des Diaphragmas und der Membran für das Gelingen des Versuches von grosser Wichtigkeit ist, so will ich dieselbe etwas ausführlicher beschreiben. Zu diesem Zwecke soll als Erläuterung die Fig. 2, welche ein Stück des Querschnittes durch Fassung, Diaphragma, Membran und Verkittung darstellt, dienen.

Die obere Fläche des Randes der Fassung bedeckt man zuerst mit einer sehr dünnen Schichte von Kitt aus weissem Wachs und venetianischem Terpentin. Dann wird das Diaphragma mit nicht russender Gasflamme ein wenig erwärmt, auf die Fassung gelegt und dadurch in diese Kittschichte eingeschmolzen. Der Raum zwischen dem Rande des Diaphragmas und demjenigen der Fassung wird mit demselben Kitt mit Hülfe einer flachen Messerklinge, welche man mit nicht russender Gasflamme erwärmt, so ausgefüllt, dass das Diaphragma und Kitt eine ununterbrochene Fläche bilden, wie dies auf der Figur 2, wo der Kitt schwarz gezeichnet, leicht zu sehen ist.

Die Kautschuckmembran, mit welcher ich experimentirte, war die feinste, die überhaupt im Handel vorkommt. Wenn man sie, ohne sie gespannt zu haben, auf weisses Papier legt, so ist sie so durchsichtig, dass man durch sie nicht nur das Gedruckte, sondern auch die feinsten Striche einer Bleizeichnung leicht sieht. Sie verdunkelt das Papier nicht mehr als ein sehr durchsichtiger Firnissanstrich.

Eine solche Membran wird über das Diaphragma gespannt[1], mit einem Bindfaden zweimal umgebunden, und nachher mit flüssig gewordenem Kitt aus gelbem Bienenwachs und Colophonium, wie aus der Figur zu ersehen ist, verkittet. Eine solche Verkittung hat sich als vollkommen luftdicht erwiesen.

Die Kautschuckmembran, die ich benutzte, ist für die atmosphärische Luft, wenn der Ueberdruck auf der einen Seite der Membran etwa 25 Mm. beträgt, so wenig durchdringlich, dass man sie, wenn der gleich zu beschreibende Versuch nur 1 Stunde dauert, als für die Luft so gut wie undurchdringlich betrachten kann. So ist es möglich mit Leichtigkeit zu prüfen, ob das Diffusiometer luftdicht sei oder nicht. Man hat dazu nur nöthig die Diffusionsröhre beim geöffneten Hahn *o* auf dem Stative so weit zu senken, bis die Röhre einige Cen-

[1] Die Dicke der gespannten Membran betrug — unter der Voraussetzung, dass das specifische Gewicht des Kautschucks = 0,93 ist (Vrg. Wurtz, Dictionnaire de chimie, tome I, p. 727) — nur 0,034 Mm.

timeter tief im Quecksilber steht. Dann wird beim geschlossenen Hahn die Röhre so lang gehoben, dass das Quecksilber, in Folge des verminderten Druckes in derselben, etwa 25 Mm. höher steht als im Glasgefässe *q*. Jetzt lässt man den Apparat eine Stunde lang stehen. Sinkt das Quecksilber nicht — vorausgesetzt, dass die Temperatur und der Barometerstand unverändert geblieben sind — so kann man sicher sein, dass der Apparat luftdicht ist. Zwischen dem Diffusiometer und dem Beobachter befindet sich eine grosse dicke Glastafel, die den Apparat vor Wärmestrahlung schützt.

Die Kohlensäure wurde aus reinem doppeltkohlensaurem Natron und reiner sehr verdünnten Schwefelsäure entwickelt, beim Durchgehen durch eine Wasserflasche gewaschen und dann in drei mit Glasperlen gefüllten Röhren getrocknet. Die Perlen waren mit reiner concentrirter Schwefelsäure benetzt.

Neben dem Diffusiometer stand eine Secundenuhr, die zur Bestimmung der Dauer des Versuches diente.

Ich suchte mich vor Allem zu versichern, ob die Substanzen, welche ich zur Verkittung benutzte, Kohlensäure nicht merklich absorbiren. Eine frisch gegossene Stange vom Kitt aus Wachs und Colophonium, welche 22 Cm. lang war und 6 Cm. im Umfang hatte, wurde in eine nur wenig breitere Glasröhre, die mit zwei Glashähnen an beiden Enden verschliessbar und mit einem offenen Quecksilbermanometer versehen war, gebracht. Dann wurde die Röhre mit Kohlensäure gefüllt. Die etwaige Absorption dieses Gases durch die Stange würde sich gleich am Stande des Quecksilbers im Manometer erkennen lassen. Es ergab sich, dass diese Stange mit einer so beträchtlichen Oberfläche binnen 24 Stunden nur sehr wenig Kohlensäure absorbirt hat, so dass bei meinen Versuchen die etwaige Absorption der Kohlensäure durch die Verkittung vollständig ausser Acht gelassen werden konnte.

§ 3.

Der im vorigen § beschriebene Apparat kann auf zweifache Weise benutzt werden. Man kann mit seiner Hülfe entweder die Geschwindigkeit messen, mit welcher eine gegebene Gasmenge bei verschiedenen Drucken durch die Kautschuckmembran diffundirt, oder

man kann die Gasmenge messen, welche in beliebiger Zeiteinheit bei diesen Drucken durch die Membran geht.

Ich wählte für meine Versuche die erste Art der Benutzung des Apparates, und dem entsprechend bestand die Beobachtungsmethode in Folgendem:

Ich stellte die Diffusionsröhre zuerst so, dass ihr unteres Ende von dem Niveau des Quecksilbers im Glasgefässe nur um etwa 1 Mm. entfernt war. Jetzt wurde der Hahn *o* aufgemacht und auf sein Ende der Kautschuckschlauch vom Kohlensäureentwickelungsapparate aufgesetzt. Das Gas verbreitete sich durch die Röhre *m*, trieb die atmosphärische Luft weg und füllte allmälig den ganzen inneren Raum des Diffusiometers. Ist dies geschehen, so senkte ich die Diffusionsröhre in das Quecksilber so tief, dass das Quecksilberniveau im Glasgefässe beim Striche 10 der Scala[1] zu stehen kam, sperrte den Hahn, nahm den Kautschuckschlauch ab und glich den Druck der Kohlensäure im Diffusiometer mit dem Drucke der Atmosphäre durch das einmalige Umdrehen des Hahnes, wobei etwas Kohlensäure heraustrat, aus. Jetzt wartete ich, bis in Folge der Diffusion der Kohlensäure durch die Membran das Quecksilber in der Röhre so weit gestiegen war, dass es den Strich 25 der Scala erreichte. In diesem Augenblicke war im Diffusiometer eine gewisse Menge Kohlensäure unter dem Drucke b — 15 Mm. (Capillardepression und die Höhe des Meniscus nicht inbegriffen), wobei b den Barometerstand bedeutet. Nun wurde die Zeit bestimmt, in welcher die Quecksilbersäule in der Röhre bis zum Strich 35 gestiegen war. Dieser Versuch, welcher durchschnittlich nur 1 1/2 Minute dauerte, wurde sofort einige Mal nach einander wiederholt, um zu sehen wie gross die Beobachtungsfehler sind. Der Kürze wegen, werde ich diese Versuche „Versuche der ersten Art“ nennen[2].

[1] Die Scala der Diffusionsröhre ging von unten nach oben und zwar von 0 an.

[2] Wie bereits im § 2 erwähnt, war die Membran beim Ueberdruck der atmosphärischen Luft von etwa 25 Mm. (d. h. wenn der wirksame Druck dieses Gasgemisches auf die Membran 25 Mm. betrug) für dieses Gemisch während einer Stunde so gut wie undurchdringlich. Bei den Versuchen der ersten Art betrug aber der wirksame Druck der atmosphärischen Luft auf die äussere Seite der Membran etwa 760 Mm. Es wird unten im § 6 gezeigt werden, dass die Membran auch bei diesem wirksamen Druck der Luft, wenn der Versuch der ersten Art nur 1 ½ Minute gedauert hat, für die Luft so wenig durchdringlich war, dass ich sie ohne merklichen Fehler zu begehen als vollständig undurchdringlich betrachten konnte.

Dann stellte ich sofort einen Versuch „zweiter Art“ auf folgende Weise: Auf die Fassung wurde ein Glaskolben *a* (Fig. 2) mit abgesprengtem Boden so gelegt, dass er nicht auf der Membran, sondern auf der Verkittung stand, und mittelst Kitt aus Wachs und venetianischem Terpentin, den man durch Kneten weich gemacht hat, angekittet. Diese Verkittung braucht übrigens nicht luftdicht zu sein. Der Kolben ist mit einem Kork mit zwei Löchern verschlossen. Durch das eine Loch geht ein dünnes Glasrohr *c*, welches am unteren Ende nach oben umgebogen ist. Dieses Rohr wurde mittelst Kautschuckschlauch mit dem Kohlensäureentwickelungsapparate verbunden, aus dem das Gas in den Kolben und aus demselben durch das zweite Loch in die atmosphärische Luft strömte. Es war somit in diesem Falle auf der äusseren Seite der Membran statt atmosphärischer Luft Kohlensäure unter dem Druck $= b$, wenn b den Barometerstand bezeichnet. Das Diffusiometer wurde auch mit Kohlensäure gefüllt und die Diffusionsröhre so eingestellt, dass das Quecksilberniveau im Glasgefässe beim Striche 10 der Scala stand und die Quecksilbersäule in der Röhre bis etwa zum Striche 37 reichte. Da der Druck der Kohlensäure auf der äusseren Seite der Membran grösser als in dem Diffusiometer war, diffundirte jetzt das Gas vom Kolben in die Diffusionsröhre hinein. Ich wartete bis in Folge dieser Diffusion das Quecksilber in der Röhre so weit sank, dass der Rand der Quecksilbersäule beim Striche 35 der Scala stand. In diesem Augenblicke war im Diffusiometer eine gewisse Menge Kohlensäure unter dem Drucke $b - 25$ Mm. (Capillardepression und die Höhe des Meniscus nicht inbegriffen), also, wenn der Barometerstand und die Temperatur unverändert geblieben sind, genau dieselbe Menge Kohlensäure wie zu Ende des vorhergehenden Versuches erster Art. Es wurde jetzt die Zeit bestimmt, in welcher die Quecksilbersäule in der Röhre bis zum Striche 25 sank. Aenderten sich also der Barometerstand und die Temperatur nicht, so war während dieses umgekehrten Versuches eben soviel Kohlensäure in die Röhre hinein wie im ersten Versuche herausdiffundirt. Dieser umgekehrte Versuch dauerte länger als 3/4 Stunden.

Nach Beendigung dieses Versuches entfernte ich vorsichtig den Kolben ohne die Verkittung der Membran zu beschädigen und stellte sofort den Versuch erster Art zur Controle an.

Da die heraus und die hinein diffundirenden Mengen Kohlensäure gleich gross sind, so sind die Diffusionsgeschwindigkeiten der Dauer der Versuche umgekehrt proportional.

Die Membran ändert während des Versuches ein wenig ihre Spannung, die von der Differenz des Gesammtdruckes auf beiden Seiten der Membran abhängig ist. Am Anfang des Versuches erster Art steht die Membran unter dem Ueberdruck von 15 Mm., welcher continuirlich wächst und am Ende des Versuches 25 Mm. erreicht. Beim Versuche zweiter Art beträgt der Ueberdruck zuerst 25 Mm. und dann nimmt er successive bis auf 15 Mm. ab. Die Membran erfährt also während beider Versuche dieselbe Reihenfolge der Spannungsänderungen, nur ist die Ordnung derselben umgekehrt. Mag somit die Diffusionsgeschwindigkeit von der Spannung der Membrane in irgend einer Weise abhängen, so ist man doch berechtigt die Endresultate beider Versuche mit einander zu vergleichen[1].

Die Niveauänderungen des Quecksilbers im Glasgefässe waren wegen der Breite des Gefässes (98 Mm. im Durchmesser) zu vernachlässigen.

§ 4.

So einfach der hier beschriebene Apparat ist und die Beobachtungsmethode, so schwierig sind die Versuche. Die Schwierigkeiten sind zweifacher Art.

Erstens haben selbst kleine Temperaturänderungen bedeutenden Einfluss auf die Dauer der Versuche, da die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase durch absorbirende Substanzen in hohem Grade von der Temperatur abhängig ist. Zum Beweise dafür lasse ich hier nachstehende Tabelle folgen.

Die erste Columne enthält das Datum des Versuches; die zweite — die Dauer der Versuche erster Art in Secunden (eine Secunde der Uhr war gleich 0,84 mittleren Secunde). Die dritte Columne enthält die Temperatur in der Diffusionsröhre am Anfang und die vierte am Ende des Versuches. Die fünfte und die sechste Columne enthal-

[1] Die Gasmenge, welche in gegebener Zeiteinheit heraus oder hinein diffundirt, hängt von der Spannung der Membran ab, weil mit der Zunahme des Ueberdruckes die Membran in die Löcher des Diaphragmas hineingedruckt wird. In Folge dessen vergrössert sich die Diffusionsfläche, die Membran wird dabei dünner und daher diffundirt auch eine grössere Gasmenge.

ten den nicht reducirten Barometerstand und die Temperatur am Thermometer des Barometers. Alle diese Versuche sind mit einer und derselben Membran gemacht und aus einer Beobachtungsreihe entnommen worden, die unten vollständig angeführt werden wird. Diese Zusammenstellung ist nur der Uebersichtlichkeit wegen gemacht.

TABELLE I.

Datum.	Secunden.	Temperatur am Anfang des Versuches.	Temperatur am Ende des Versuches.	Nicht reducirter Barometerstand.	Temperatur am Barometer.
	92	15	15,05		
	91	15,1	15,1		
4. Januar.	89	15,1	15,15	759,5	15
	92	15,1	15,1		
	91	15	15		
	84	17,025	17,025		
5. Januar.	84	17,1		764	15,9
	83	17,1			
	84	16,925	16,9		
	86	16,225	16,3		
5. Januar.	85,5	16,3	16,4	764,8	14,9
	85,5	16,4	16,4		
6. Januar.	90,5	15,05	15,2	762	14
	85,5	15,95	16		
6. Jannar.	87	15,95	15,95		
	85	16	16	759	14,8
	86	16	16		
6. Januar.	88,5	15,45	15,425		
	87,5	15,4	15,4		
7. Januar.	90	15,2	15,1		
	90	15	15,1	755	14
7. Januar.	90,5	14,7	14,6		
	91,5	14,6	14,6		
8. Januar.	90	15,2			
	89,5		15,3	754	14,1
8. Januar.	89	15,35			
9. Januar.	100	14,4		751	12,6
9. Januar.	104	12,75	12,9	751	12,4
	103	13,4	13,4		
9. Januar.	110	11,8		752	11,8
	107	12,3	12,3		
	92	15	15,05		
10. Januar.	92	15,2		758	14
	92	15,1			

Die Unterbrechung zwischen den einzelnen Versuchen bedeuten, dass zwischen denselben entweder andere Versuche mit der Membran angestellt worden sind, oder dass zwischen denselben längere Zeit verstrichen ist.

Nun liess ich am 11. Januar Abends das Zimmer stark heizen. Der nicht reducirte Barometerstand war 759,5, die Temperatur am Barometer im Augenblicke dieser Ablesung 24°,2. In folgender Tabelle, die auch nur Versuche erster Art enthält, sind angegeben: in der ersten Columne die Dauer der Versuche in Secunden; in der zweiten und dritten die Temperatur in der Diffusionsröhre am Anfang und am Ende des Versuches; in der vierten die Temperatur des Quecksilbers im Glasgefässe; in der fünften die Temperatur der Luft an einem Thermometer, welches dicht neben dem Diffusiometer auf der gleichen Höhe mit dem Thermometer in der Diffusionsröhre hing.

TABELLE II.

Secunden.	Temperatur in der Röhre am Anfang des Versuches.	Temperatur in der Röhre am Ende des Versuches.	Temperatur des Quecksilbers.	Temperatur der Luft.
50	29,8	29,8	21,2	25,8
50	29,25	29	21,8	25,8
51,5	28	27,7	22,4	24,8
53	26,9	26,7	22,4	24,1
54	26,3	26,1	22,6	23,7
56,5	25,6	24,45	22,7	23,3
57	25,2	25	22,6	23,8
58	24,7	24,575		

Die nachstehende Tabelle, die auf dieselbe Weise wie die Tabelle I zusammengestellt worden ist, enthält Versuche, die im Laufe folgender Tage gemacht wurden:

TABELLE III.

Datum.	Secunden.	Temperatur am Anfang des Versuches.	Temperatur am Ende des Versuches.	Barometerstand.	Temperatur am Barometer.
12. Januar.	99	13,9	14,1	758	12
	93	15,1	15,1		13,7
13. Januar.	102	13,205	13,205	751,5	12,2
	101	13,3	13,3		

Die zweite Schwierigkeit der Versuche besteht darin, dass das Quecksilber, wenn es auch noch so rein[1] ist, in der Diffusionsröhre nicht ganz continuirlich sinkt und steigt. Dies rührt hauptsächlich daher, dass die Membrane für sehr kleine Druckänderungen nachgiebiger ist als die Quecksilbersäule in der Diffusionsröhre.

Diese Schwierigkeit tritt besonders bei den Versuchen zweiter Art hervor. Es ist schon an und für sich sehr schwer mit grosser Schärfe den Anfang und das Ende einer Erscheinung zu notiren, wenn sie so langsam vor sich geht, wie das Sinken einer Quecksilbersäule auf 10 Mm. binnen mehr als 3/4 Stunden. Dazu gesellt sich noch die Discontinuität im Sinken des Quecksilbers. Nimmt nämlich der Druck des Gases in der Diffusionsröhre zu, so wird die Membran, wenn auch unmerklich, sich nach aussen wölben, dann wird der Meniscus der Quecksilbersäule allmälig sich abflachen, bis schliesslich die Kräfte, in Folge deren das Quecksilber am Glase haftet, überwunden werden, und der Rand der Quecksilbersäule plötzlich zum Sinken gebracht wird. Dieses stossweise Sinken des Quecksilberrandes kann unter Umständen 1/4 eines Millimeters betragen und eine solche Senkung entstellt, wenn sie während eines Versuches geschieht, seine Dauer sogar um 2,5 — 3 %.

§ 5.

Im Nachstehenden sind die Zahlen angeführt, aus denen das Abhängigkeitsgesetz der Diffusionsgeschwindigkeit vom Druck sich ableiten lässt. Ich führe hier nur eine Reihe von Versuchen an, die mit einer und derselben Membran gemacht worden sind. Die Zahlen, die ich bereits oben zum Beweise der Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Temperatur angegeben habe, sind aus dieser Reihe entnommen worden. Ich habe meistens, nicht nur den Anfang und das Ende des Versuches, sondern auch den Augenblick notirt, in welchem der Rand der Quecksilbersäule die Mitte des zu durchlaufenden Raumes passirte.

Ich muss hier noch Folgendes bemerken. Die Dauer des Versuches hängt unter sonst gleichen Umständen vom Volumen ab, welches das

[1] Das Quecksilber, welches ich benutzte, wurde täglich oft zweimal filtrirt.

Gas anfangs im Diffusiometer einnimmt. Ist einmal das Volumen V und andersmal das Volumen V', so verhält sich die Dauer der Versuche unter sonst gleichen Umständen wie diese Volumina. Dem entsprechend musste bei den Vesuchen, die nicht an einer und derselben Stelle der Diffusionsröhre gemacht wurden, die beobachtete Dauer des Versuches auf folgende Weise corrigirt werden. Das ganze Diffusiometer wurde mit Wasser gefüllt und durch Wägung das Volumen ermittelt, welches das Gas im Diffusiometer einnimmt wenn die Quecksilbersäule beim Striche 25 steht. Es sei dieses Volumen $= V$. Dann wurde das Volumen eines Theils der Diffusionsröhre, welcher 1 Mm. lang ist, bestimmt. Es sei $= v$*. Stand nun z. B. die Quecksilbersäule am Anfang des Versuches erster Art beim Striche 75 **, so war das ursprüngliche Gasvolumen $V - 50\,v$. Wäre also dieser Versuch beim Striche 25 angestellt, so würde seine Dauer um $\frac{V}{V-50v}$ grösser sein. Die Dauer der Versuche, die nicht beim Striche 25 resp. 35 angestellt wurden, und in den nachstehenden Tabellen angeführt sind, muss dem entsprechend mit dem Factor multiplicirt werden, welcher in der Columne „Correction“ steht.

* V fasste 10,727 Gr. destillirten Wassers von 18°,4 C., v fasste 0,01363 Gr.; folglich fasste das Volumen, wenn die Quecksilbersäule beim Striche 35 stand, $10{,}727 - 10 \times 0{,}01363 = 10{,}5907$ Gr. Wasser von derselben Temperatur.

** Das Quecksilberniveau stand im Glasgefässe in diesem Falle beim Striche 60.

TABELLE IV.

4. Januar.

Nummer des Versuches.	Nicht reducirter Barometerstand.	Temperatur am Barometer.	Versuche erster Art. Stand des Randes der Quecksilbersäule.	Zeit (Secunden).	Temperatur in der Diffusionsröhre.	Correction für den ganzen Versuch.	Corrigirte Dauer in Secunden.	Versuche zweiter Art. Stand.	Zeit.	Temperatur.	Correction.	Corrigirte Dauer.
1	759,5	15	25 30	0 92	15 15,05	—	—					
2			25 30	0 91	15,1 15,1	—	—					
3			25 30	0 89	15,1 15,15	—	—					
4			25 30	0 92	15,1 15,1	—	—					
5								70 65 60	0 1320 2900	15,4 15,175 15	1,047	3036,3
6			25 30 35	0 48 91	15 15	—	—					
7	761	14,6						65 60 55	0 1361 3320	14,7 14,825 14,6	1,04	3452,8
8			75 80 85	0 43 86	14,7 14,7	1,0678	91,84					
9	761,5	15	55 60 65	0 45 90	14,825 14,925	1,0396	93,56					

Diese Zahlen liefern sofort das Gesetz der Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit vom Druck. Der Druck der Kohlensäure in der Diffusionsröhre war am Anfang des Versuches erster Art b—15, am Ende b—25 Mm., also — da der Druck continuirlich sich änderte — während des ganzen Versuches $b - \frac{15 + 25}{2}$. Davon ist eine Correction wegen der Höhe des Meniscus 1 Mm. und der Capillardepression 0,5 Mm., also zusammen 1,5 Mm. abzuziehen. Der mittlere Druck während des Versuches ist dem zu Folge $b - \frac{15 + 25}{2} - 1{,}5 = b - 21{,}5$ oder für die Versuche NN 1 — 4 = 738. Für den Versuch N 5 ist der Druck $b - (b - \frac{25 + 15}{2} - 0{,}8) = 20{,}8$ Mm[1]. Das Verhältniss beider Drucke ist 35,4, das der Geschwindigkeiten 33,4. Die kleine Nichtübereinstimmung ist dem Umstande zuzuschreiben, dass die Temperatur am Anfang des Versuches zweiter Art um 0°,3 höher war. Das Verhältniss der Geschwindigkeiten der Versuche NN 7 und 8 ist 37,59. Die NN 7 und 9 liefern 36,9. Das Verhältniss der Drucke 35,56.

[1] Die Höhe des Meniscus beim Sinken war 0,5, die Depression 0,3 Mm.; zusammen 0,8 Mm.

TABELLE V (5. Januar).

Nummer des Versuches.	Nicht reducirter Barometerstand.	Temperatur am Barometer.	Versuche erster Art. Stand des Randes der Quecksilbersäule.	Zeit (Secunden).	Temperatur in der Diffusionsröhre.	Correction für den ganzen Versuch.	Corrigirte Dauer in Secunden.	Versuche zweiter Art. Stand.	Zeit.	Temperatur.	Correction.	Corrigirte Dauer.
			25	0	17,025							
10	764	15,9	30	44		—	—					
			35	84	17,025							
			25	0	17,1							
11			30	42		—	—					
			35	84								
			25	0	17,1							
12			30			—	—					
			35	83								
			25	0	16,925							
13			30	43		—	—					
			35	84	16,9							
	764	15,9						80	0	16,5		
14								75	1272	16,375	1,0615	3000
	764	14,9						70	2827	16,1		
								75	0	16,1		
15	764,8	14,9						70	1251	16	1,054	3084
								65	2926	15,9		
			25	0	16,2							
16			30	45		—	—					
			35	83	16,225							
			25	0	16,225							
17			30	44		—	—					
			35	86	16,3							
			25	0	16,3							
18			30	43,5		—	—					
			35	85,5	16,4							
			25	0	16,4							
19			30	43		—	—					
			35	85,5	16,4							

Das Verhältniss der Drucke ist 35,69. Die Versuche Nrn. 13 und 14 liefern das Verhältniss der Geschwindigkeiten = 35,7. Das Verhältniss der Drucke während der Versuche 15 — 19 ist 35,73, das der Geschwindigkeiten in diesen Versuchen 36,28.

TABELLE VI.

6. Januar.

Nummer des Versuches.	Nicht reducirter Barometerstand.	Temperatur am Barometer.	Versuche erster Art. Stand des Randes der Quecksilbersäule.	Zeit (Secunden).	Temperatur in der Diffusionsröhre.	Correction für den ganzen Versuch.	Corrigirte Dauer in Secunden.	Versuche zweiter Art. Stand.	Zeit.	Temperatur.	Correction.	Corrigirte Dauer.
20	759	14,8	25 30 35	0 43,5 85,5	15,95 16	—	—					
21			25 30 35	0 44,5 87	15,95 15,95	—	—					
22			25 30 35	0 42 85	16 16	—	—					
23			25 30 35	0 43 86	16 16	—	—					
24								115 110 105	0 1335 2988	16,175 15,7 15,405	1,1147	3331
25			25 30 35	5 45 88,5	15,45 15,425	—	—					
26			25 30 35	0 44 87,5	15,4 15,4	—	—					

Das Verhältniss der Drucke ist 35,45, das der Geschwindigkeiten in den Versuchen Nrn. 21, 26 und 24, die der Temperatur nach am nächsten zu einander stehen, ist 38,17.

TABELLE VII.

7. Januar.

Nummer des Versuches.	Nicht reducirter Barometerstand.	Temperatur am Barometer.	**Versuche** erster Art. Stand des Randes der Quecksilbersäule.	Zeit (Secunden).	Temperatur in der Diffusionsröhre.	Correction für den ganzen Versuch.	Corrigirte Dauer in Secunden.	**Versuche** zweiter Art. Stand.	Zeit.	Temperatur.	Correction.	Corrigirte Dauer.
27	755	14	25 30 35	0 45,5 90	15,2 15,1	—	—					
28			25 30 35	0 46 90	15 15,1	—	—					
29								105 100 95	0 1333 2893	15,1 15 14,75	1,009	3179
30			25 30 35	0 46 90,5	14,7 14,6	—	—					
31			25 30 35	0 46 91,5	14,6 14,6	—	—					

Das Verhältniss der Drucke war hier : 35,26, das der Geschwindigkeiten 35,13.

TABELLE VIII.

8. Januar.

Nummer des Versuches.	Nicht reducirter Barometerstand.	Temperatur am Barometer.	Versuche erster Art. Stand des Randes der Quecksilbersäule.	Zeit (Secunden).	Temperatur in der Diffusionsröhre.	Correction für den ganzen Versuch.	Corrigirte Dauer in Secunden.	Versuche zweiter Art. Stand.	Zeit.	Temperatur.	Correction.	Corrigirte Dauer.
	754	14,1	25	0	15,2							
32			30	46		—	—					
			35	90								
			25	0	15,3							
33			30	45		—	—					
			35	89,5								
								95	0	15,6		
34								90	1350	15,3	1,083	3135
								85	2895	15,3		
			25	0	15,35							
35			30	44		—	—					
			35	89								

Das Verhältniss der Drucke 35,21, das der Geschwindigkeiten 35,02.

TABELLE IX.

28. Januar.

Nummer des Versuches.	Nicht reducirter Barometerstand.	Temperatur am Barometer.	Versuche erster Art. Stand des Standes der Quecksilbersäule.	Zeit (Secunden).	Temperatur in der Diffusionsröhre.	Correction für den ganzen Versuch.	Corrigirte Dauer in Secunden.	Versuche zweiter Art. Stand.	Zeit.	Temperatur.	Correction.	Corrigirte Dauer.
	762,5	16	25	0	17,45							
36			30	47,5		—	—					
			35	90,5	17,5							
			25	0	17,575							
37			30	47		—	—					
			35	89	17,575							
								35	0	17,8		
38								30	1423	17,3	—	—
								25	3075	17,225		
			25	0	17,3							
39			30	47		—	—					
			35	90,5	17,3							

Das Verhältniss der Drucke 35,62, das der Geschwindigkeiten 34,16.

§ 6.

Die im vorigen Paragraphe gemachte Ableitung der Beziehung zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit und dem Drucke des diffundirenden Gases setzt voraus, dass bei den Versuchen erster Art nur die Diffusion der Kohlensäure aus der Diffusionsröhre nach aussen statt fand, und dass während der Dauer eines jeden Versuches durch die Membran in die Diffusionsröhre keine merkliche Luftmenge hinein diffundirte.

Dies lässt sich auf mehrfache Weise nachweisen.

Der erste Beweis besteht im Folgenden. Ich habe bereits in § 2 erwähnt, dass die von mir benutzte Membran für die atmosphärische Luft — wenn der Ueberdruck etwa 25 Mm. betrug — während einer Stunde so gut wie undurchdringlich war.

Ich stellte jetzt das Diffusiometer so, dass die Quecksilbersäule in der Diffusionsröhre 20 Mm. betrug, und wartete so lange, bis sie um einen messbaren Betrag sank. Nachstehende Zahlen liefern Ergebnisse dieser Versuche, die am 15. und 16. Januar angestellt wurden.

TABELLE X.

Nummer des Versuches.	Stand des Randes der Quecksilbersäule in der Diffusionsröhre.	Stand des Quecksilberniveau im Glasgefässe.	Temperatur in der Diffusionsröhre.	Nicht reducirter Barometerstand.	Temperatur am Barometer.	Zeit in Secunden.
1	100,4	79,8	15,2	764	14,2	0
	99	79,8	14,8	764	13,7	16581
2	35,4	15	14,4	767	13,6	0
	35,8	15	12,8	767	12	12216
	30,4	15	12,2	766	11,2	62100
3	31,6	11	14,0	765,5	13,9	0
	31,8	11	12,5	765,5	11,6	4574
	31,9	11	11,4	765,5	10,8	18295
	25	11	10,7	764	9,6	78899

Da also, wie aus N 1 zu ersehen ist, die Quecksilbersäule beim wirksamen Drucke der Luft von 20,7 Mm. nach 16 581 Secunden um 1,4 Mm. gefallen ist, so würde sie in derselben Zeit, beim Drucke von 760 Mm. und bei derselben Spannung der Membrane, um $1,4 \times \frac{760}{20,7} = 51,4$ Mm. fallen. Der Versuch erster Art vom 6. Januar

(Siehe Tab. I), angestellt bei $b = 762$ (Tp. = 14) und bei der Temperatur 15,05 — 15,2, dauerte aber nur 90,5 Secunden, somit konnte die Quecksilbersäule in Folge der eventuell hinein diffundirenden Luft nur um $\frac{90,5}{16581} \times 51,4 = 0,28$ eines Millimeters sinken. Nun aber konnte so viel Luft nicht hinein diffundiren, und zwar aus dem Grunde, weil die herausdiffundirende Kohlensäure auf der der Luft zugekehrten Seite der Membran höchst wahrscheinlich eine wenn auch noch so dünne Schichte bildet, die noch keine Zeit gehabt hat in der atmosphärischen Luft durch freie Diffusion sich zu zerstreuen. Dem zu Folge muss der Partialdruck der atmosphärischen Luft in unmittelbarer Nähe der Membran bedeutend kleiner als 760 Mm. sein.

Den zweiten Beweis liefern nachstehende Versuche. Ich füllte die Diffusionsröhre mit Kohlensäure, stellte dieselbe so, dass das Quecksilberniveau im Glasgefässe beim Striche 10 stand, und machte durch Umdrehen des Hahnes den Druck der Kohlensäure im Diffusiometer dem Drucke der Atmosphäre gleich. Der Augenblick der Hahnumdrehung wurde notirt, sodann die Zeit bestimmt, in welcher die Quecksilbersäule zuerst den Strich 25 (dazu waren 3 bis 5 Minuten nothwendig) und nachher den Strich 35 erreichte. Der Versuch erster Art wurde also erst dann angestellt, nachdem die Membran dem wirksamen Drucke der Luft von 760 Mm. 3 bis 5 Minuten lang ausgesetzt war. Wäre die Membran für die Luft merklich durchdringlich, so müsste während dieser Zeit eine gewisse Luftmenge in das Diffusiometer hineindiffundiren, in Folge dessen der Druck der Kohlensäure in der Diffusionsröhre kleiner werden, und daher die Dauer des Versuches beträchtlich länger ausfallen als in dem Falle, wenn vor dem Versuche die Membran der Einwirkung der Luft nur etwa 3/4 einer Minute ausgesetzt gewesen wäre. Wurde nämlich die Diffusionsröhre so tief in's Quecksilber hineingesenkt, dass das Quecksilberniveau im Glasgefässe im Augenblicke der Hahnumdrehung beim Striche 50 stand, so war — nachdem die Röhe jetzt so weit gehoben wurde, dass das Quecksilberniveau im Glasgefässe wieder beim Striche 10 stand — die Quecksilbersäule bereits beim Striche 20,5. Ich brauchte also nur wenige Secunden zu warten bis sie den Strich 25 erreichte, um dann die Dauer des Versuches erster Art

zu bestimmen. Es ergab sich keine merkliche Dauerdifferenz, woraus folgt, dass die Luftmenge, die binnen des Versuches erster Art in das Diffusiometer hineindiffundirt, verschwindend klein ist. Zum Beweise dessen führe ich folgende Tabelle an.

TABELLE XI.

Versuche erster Art.

Nummer des Versu-ches.	Nicht reducirter Baro-meter-stand.	Tempera-tur am Baro-meter.	Quecksilber steigt vom Quecksilberniveau im Glasgefässe auf.			Quecksilber steigt vom Striche 20,5 auf.		
			Die Zeit von der Hahnumdrehung bis zum Anfang des Versuches in Secunden.	Die Dauer des Versuches erster Art in Secunden.	Tempera-tur in der Diffusions-röhre.	Zeit.	Dauer.	Tempera-tur.
1	763,5	12,6	225	105	14,25			
2						50	105,5	14,375
3			224	104	14,4			
4						47,5	103,5	14,4
5			223	104	14,4			
6						49	104	14,35
7	764,5	12,6	359	111	13,8			
8			235	109	14			
9			233	108	14,065			
10						53	106,5	14,175
11						58	104,5	14,2
12			349	105	14,3			
13			463	105,5	14,2			

§ 7.

Wenn das obige Gesetz richtig ist, so muss es auch für Gasgemische giltig sein, vorausgesetzt, dass die Gase, die das Gemisch im Diffusiometer bilden, sich beständig so schnell mit einander mischen, dass das Gemisch im Diffusiometer in jedem Augenblicke als in allen seinen Theilen vollständig gleichartig betrachtet werden kann. Die Geschwindigkeit mit welcher ein solches Gasgemisch durch die Membran diffundirt, muss gleich sein der Summe aus den Produkten der Partialdrucke der einzelnen Bestandtheile dieses Gemisches und deren Diffusionsgeschwindigkeiten, was auch die Versuche, die ist angestellt, bestätigt haben.

Zur Darstellung eines Gasgemisches benutzte ich Kohlensäure und Wasserstoff. Der letztere wurde aus chemisch reinem Zink und reiner sehr verdünnten Schwefelsäure dargestellt. Er wurde gewaschen und

getrocknet ganz so wie die Kohlensäure. Die zahlreichen Versuche erster Art, angestellt mit Wasserstoff, zeigten, dass die Dauer des Versuches 3,6 Mal grösser ist als mit Kohlensäure, und zwar scheint das Verhältniss der Diffusionsgeschwindigkeiten dieser beiden Gase von der Temperatur und dem Barometerstand ganz unabhängig zu sein.

Das Gasgemisch wurde in einer Glasglocke von 2 Liter Inhalt, welche oben mit einem Hahn versehen war und in's Quecksilber bis zum Hahn eingetaucht werden konnte, bereitet. Die Glocke wurde zur Hälfte mit Kohlensäure, zur Hälfte mit Wasserstoff gefüllt. Nach 3—4 Stunden nachdem man sicher sein konnte, dass die Gase in der Glocke durch freie Diffusion sich vollständig gemischt haben, wurden zuerst zwei Versuche erster Art mit Kohlensäure angestellt um die Diffusionsgeschwindigkeit dieses Gases bei der Temperatur und dem Barometerstande, welche in diesem Augeblicke waren, zu bestimmen. Dann wurde Kohlensäure aus dem Diffusiometer mit Hülfe der Luft weggetrieben und das Gasgemisch aus der Glocke durch das Diffusiometer durchgelassen. Die zubereitete Menge des Gemisches reichte für zweimalige Füllung des Diffusiometers vollständig aus. Es wurden also zwei Versuche erster Art mit Gasgemisch gemacht, dann zur Controle ein Versuch erster Art mit Kohlensäure. Das Gasgemisch in der Glocke wurde jedesmal zwei Mal analysirt, indem ich Kohlensäure in Eudiometerrohr durch Kali absorbiren liess.

TABELLE XII.

Nummer des Versuches.	Nicht reducirter Barometerstand.	Temperatur am Barometer.	Kohlensäure. Stand der Quecksilbersäule.	Kohlensäure. Zeit in Secunden.	Kohlensäure. Temperatur in der Diffusionsröhre.	Gasgemisch. Stand.	Gasgemisch. Zeit.	Gasgemisch. Temperatur.
1	768	12,6	25	0	13,775			
			30	55				
			35	108,5	13,8			
2			25	0	13,9			
			30	54				
			35	107	13,925			
3						25	0	14,025
						30	87	
						35	166	14,05
4						25	0	14,08
						30	87	
						35	162	14,1

Mittelwerth von zwei Analysen gab an:

Wasserstoff	48,065 %
Kohlensäure	51,935 %
	100,000 %

Der Partialdruck der Kohlensäure betrug also $\frac{51,935}{100}$, der des Wasserstoffs $\frac{48,065}{100}$ vom Gesammtdrucke des Gasgemisches. Es sei die Dauer des Versuches mit Kohlensäure allein a, dann ist die Dauer des Versuches mit Wasserstoff allein $3,6 \times a$. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Kohlensäure ist dann $\frac{1}{a}$, die des Wasserstoffes $\frac{1}{3,6\,a}$ und somit die Diffusionsgeschwindigkeit des Gemisches

$$v = p.\frac{1}{a} + p.'\frac{1}{3,6.\,a} = \frac{1}{a}\left(p + \frac{p'}{3,6}\right) \quad \ldots . \text{(I)}$$

wenn p den Partialdruck der Kohlensäure und p' den des Wasserstoffes im Gasgemische bedeutet. Nun war a im Versuche N 2, welcher, was die Temperatur anbelangt, den Versuchen NN 3 und 4 am nächsten steht, gleich 107 Secunden. Setzt man diesen Werth in den Ausdruck (I) und die oben angegebenen Werthe von p und p', so bekommt man

$$v = 0,006101.$$

Aus dem Versuch N 3 folgt aber

$$v = \frac{1}{166} = 0,006024$$

und aus dem Versuch N 4

$$v = \frac{1}{162} = 0,006172.$$

TABELLE XIII.

Nummer des Versuches.	Nicht reducirter Barometerstand.	Temperatur am Barometer.	Kohlensäure. Stand der Quecksilbersäule.	Kohlensäure. Zeit in Secunden.	Kohlensäure. Temperatur in der Diffusionsröhre.	Gasgemisch. Stand.	Gasgemisch. Zeit.	Gasgemisch. Temperatur.
5	767	15,4	25 30 35	0 48,5 96,5	16,55 16,575			
6			25 30 35	0 48,5 94	16,65 16,7			
7						25 30 35	0 80 153	16,6 16,625
8						25 30 35	0 79 150	16,7 16,7
9			25 30 35	0 47,5 93,5	16,75 16,75			
10			25 30 35	0 48 95	16,75 16,75			

Mittelwerth von zwei Analysen gab an:

Wasserstoff.	49,115
Kohlensäure	50,885
	100,000

Der Partialdruck der Kohlensäure war also $\frac{50,885}{100}$, der des Wasserstoffes $\frac{49,065}{100}$ vom Gesammtdrucke des Gasgemisches. Die Versuche NN 5, 6, 9 und 10 liefern als Mittel für a 94,75 Secunden. Setzt man diese Werthe in (I) ein, so bekommt man

$$v = 0,00681.$$

Aus dem Versuch N 7 ergiebt sich

$$v = \frac{1}{153} = 0,006536.$$

und aus dem Versuch N 8

$$v = \frac{1}{150} = 0,006666$$

TABELLE XIV.

Nummer des Versuches.	Nicht reducirter Barometerstand.	Temperatur am Barometer.	Kohlensäure. Stand der Quecksilbersäule.	Kohlensäure. Zeit in Secunden.	Kohlensäure. Temperatur in der Diffusionsrohre.	Gasgemisch. Stand.	Gasgemisch. Zeit.	Gasgemisch. Temperatur.
	762,5	15	25	0	16,4			
11			30	53				
			35	100	16,475			
			25	0	16,55			
12			30	51				
			35	99	16,6			
						25	0	16,625
13						30	78	
						35	151	16,625
						25	0	16,725
14						30	77	
						35	149	16,775
			25	0	16,8			
15			30	50				
			35	96,5	16,8			
			25	0	16,8			
16			30	51				
			35	96,5	16,825			

Im Gasgemisch waren 46,26 % Wasserstoff und 53,74 % Kohlensäure. Mit der Benutzung der Werthe von a aus den Versuchen NN 15 und 16 findet man durch Berechnung

$$v = 0{,}006900.$$

Die Berechnung mit Hilfe des Versuches N 12 liefert

$$v = 0{,}006726.$$

Aus dem Versuche N 13 ergiebt sich aber

$$v = \frac{1}{151} = 0{,}006622$$

und aus dem Versuche N 14

$$= \frac{1}{149} = 0{,}006711.$$

Nicht ein so befriedigendes Resultat lieferten Versuche mit einem Gasgemisch, welches aus der atmosphärischen Luft und Kohlensäure

bestand. In folgenden Versuchen bestand das Gemisch aus 51,50 % Kohlensäure und 48,50 % Luft. Der nicht reducirte Barometerstand war 762,5, die Temperatur des Thermometers am Barometer 16°.

TABELLE XV.

Nummer des Versuches.	Kohlensäure.			Kohlensäure und Luft.		
	Stand der Quecksilbersäule.	Zeit in Secunden.	Temperatur in der Diffusionsröhre.	Stand.	Zeit.	Temperatur.
1	25 30 35	0 45 87	18,2 18,2			
2				25 30 35	0 104 200	18,25 18,2
3				25 30 35	0 99 194	18,2 18,2
4	25 30 35	0 45 87	18,225 18,325			

Da die Diffusionsgeschwindigkeit der Luft in diesen Versuchen gleich 0 gesetzt werden muss, so liefert die Formel (1) für die Geschwindigkeit des Gemisches

$$v = \frac{p}{a} = \frac{0,5150}{87} = 0,005919.$$

Aus dem Versuche N 2 ergiebt sich aber

$$v = \frac{1}{200} = 0,0050$$

und aus dem Versuche N 3

$$v = \frac{1}{194} = 0,005154.$$

Dieses Gemisch diffundirte also langsamer als es diffundiren sollte. Diese Abweichung erklärt sich aber mit Leichtigkeit, wenn man berücksichtigt, dass die Constante der freien Diffusion für Kohlensäure und Luft verhältnissmässig klein ist. Sie beträgt bei 0° und 760 Mm. nach Loschmidt[1] 0,05123, während die Constante für Kohlensäure

[1] Wiener Berichte, Bd. 62 (1870), S. 477.

und Wasserstoff 0,2001 beträgt. Da die Kohlensäure, welche in der Nähe der Membran im Diffusiometer sich befindet, durch die letztere etwas schneller diffundirt als sie von den übrigen Theilen des Gemisches zu der Membran zuströmt, so nimmt der Druck der Kohlensäure in der Nähe der Membran während des Versuches etwas zu rasch ab und dem entsprechend nimmt auch die Diffusionsgeschwindigkeit ab.

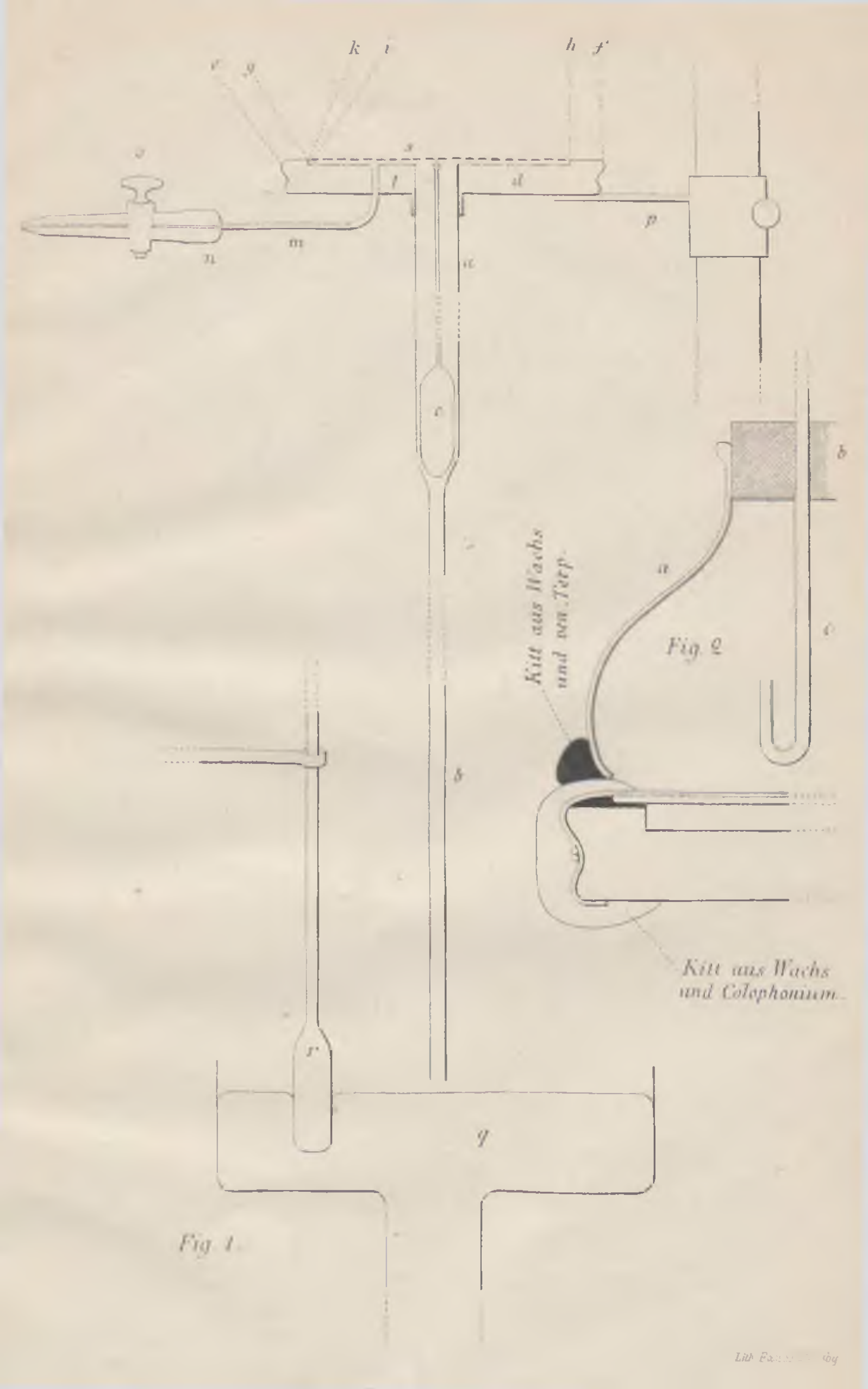
Aus diesen Versuchen geht klar hervor, dass das Gesetz der Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von dem Druck des diffundirenden Gases in seinen Consequenzen ebenso allgemein ist wie das Henry'sche Absorptionsgesetz.

Ich erlaube mir hier noch zu bermerken, dass die dialytische Trennung des Sauerstoffes mit Hülfe einer Kautschuckmembran von der atmosphärischen Luft, mit der sich Graham so lange beschäftigte und die er als eine empirische Thatsache betrachtete, nichts anderes ist als eine Consequenz dieses Gesetzes.

Zum Schlusse fühle ich micht verpflichtet Herrn Director Professor Kundt, in dessen Institute diese Untersuchung ausgeführt worden ist, meinen Dank auszusprechen für die Liberalität und Freundlichkeit, mit welcher er mich dabei unterstützt hat.

Strassburg, den 10. Februar 1876.

Strassburg, Druck von G. Fischbach. — 909.


k
i
h
f
e
g
s
o
l
d
n
m
p
a
c
b
Kitt aus Wachs
und ven. Terp.
a
b
c
Fig. 2
Kitt aus Wachs
und Colophonium.
r
q
Fig. 1.

